

METAL SURFACE TREATING SOLUTION AND SURFACE TREATED METAL PLATI

Patent number: JP10251509
Publication date: 1998-09-22
Inventor: YAMAZAKI MAKOTO; JITSUHARA IKUO
Applicant: NIPPON STEEL CORP
Classification:
- **International:** C08L79/00; C09D179/00; C23C22/50
- **European:**
Application number: JP19970052644 19970307
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP10251509

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject treating agent excellent in corrosion resistance and adhesion without using hexavalent chromium at all, by specifying a composition of a polyaniline and/or its derivative, a resin and an inorganic oxide.

SOLUTION: This composition comprises a mixture of (A) a resin, (B) a polyaniline and/or its derivative and (C) an inorganic oxide in the weight ratio of the component B to the component A of 0.1-20% and the component C to the weight of the component A of 1-40%. Preferably a water-soluble or water-dispersible acrylic resin is used, for example, as the component A, a compound of the formula (X1 to X3 are each H, sulfo, carboxyl, etc.; Y1 to Y3 are each H, an alkyl, methoxy, etc.; (m) and (n) are each a positive number) is used as the component B and colloidal SiO₂, etc., are used as the component C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251509

(43)公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 79/00

C 0 8 L 79/00

A

C 0 9 D 179/00

C 0 9 D 179/00

C 2 3 C 22/50

C 2 3 C 22/50

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-52644

(22)出願日 平成9年(1997) 3月7日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2丁目6番3号

(72)発明者 山崎 真

神奈川県川崎市中原区井田 3丁目35番1号

新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 実原 幾雄

神奈川県川崎市中原区井田 3丁目35番1号

新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74)代理人 弁理士 椎名 強 (外1名)

(54)【発明の名称】 金属表面処理液および表面処理金属板

(57)【要約】

【課題】 本発明は耐食性、密着性に優れ、且つ6価クロムを全く含まない被覆層を有する表面処理金属板、およびそれを製造するための表面処理液を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 樹脂、ポリアニリンおよび／またはポリアニリン誘導体、無機酸化物の混合物が主成分で、ポリアニリンおよび／またはポリアニリン誘導体が樹脂重量に対して0.1%以上20%未満、無機酸化物が樹脂重量に対して1%以上40%未満であることを特徴とする水溶性および／または水分散性の金属表面処理液およびそれを用いた表面処理金属板。

【効果】 従来のクロメート処理と同等の耐食性、密着性を有しながら、全くクロムを含有しない表面処理金属板を提供することが出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂、ポリアニリンおよび／またはポリアニリン誘導体、無機酸化物の混合物を主成分とする水溶性および／または水分散性の金属表面処理液であって、ポリアニリンおよび／またはポリアニリン誘導体が樹脂重量に対して0.1%以上20%未満、無機酸化物が樹脂重量に対して1%以上40%未満であることを特徴とする金属表面処理液。

【請求項2】 請求項1記載の表面処理液を金属板上に塗布、乾燥してなる表面処理金属板であって、乾燥皮膜厚さが0.01 μ m以上200 μ m未満であることを特徴とする表面処理金属板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐食性、密着性に優れ、且つ6価クロムを全く含まない被覆層を有する表面処理金属板、およびそれを製造するための表面処理液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車材料、家庭電化製品、建築材料などの用途に用いられる亜鉛めっき鋼板および亜鉛系合金めっき鋼板、アルミめっき鋼板、アルミ系合金めっき鋼板、冷延鋼板、熱延鋼板に、耐食性および塗装密着性を付与するためなどに、それらの表面にクロムを主成分としたクロメート皮膜を被覆することが一般に行われている。主なクロメート処理としては、電解型クロメートや、塗布型クロメートがある。電解型クロメート処理は、たとえば6価クロムを主成分とし、他に、硫酸、燐酸、ほう酸およびハロゲンなどの各種陰イオンを添加した処理液を用いて、金属板を陰極電解することによって行われている。

【0003】一方、一般的な塗布型クロメート処理は、予め6価クロムの一部を3価に還元した溶液に、無機コロイドや無機イオンを添加した処理液とし、金属板をその中に浸漬したり、処理液を金属板にスプレーすることによって行われている。電解型クロメート皮膜中のクロムは、殆どが3価クロムであるため、6価クロム溶出による環境への負荷を考慮する必要がないが、耐食性は十分とは言えない。

【0004】一方、塗布型クロメート皮膜中には6価クロムが含有しているため、加工時などの皮膜損傷が大きい場合の耐食性において特に優れる。しかし、常に6価クロムの環境負荷が問題となる。塗布型クロメート皮膜の上に樹脂を被覆すれば、6価クロムの溶出はかなり抑制されるが、少なくとも2度の塗布を行うことになるため、経済的ではない。これを解決するために、特開平5-230666号公報に開示されるように、6価クロムを主成分としたクロム化合物と水分散性樹脂を予め混合した処理液を金属板に塗布する、一般に樹脂クロメートと呼ばれる方法によって、1度の塗布・乾燥によって6

価クロムの溶出量を低減させている。しかしながら、この方法でも、6価クロムの溶出を完全になくすことは出来ない。

【0005】従来のクロメート皮膜と同等の耐食性を有する6価クロムを全く含まない皮膜を形成する被覆処理法として、ポリアニリンを金属板上に被覆する方法が、特開平8-92479号公報、特表平8-500770号公報に開示されている。特開平8-92479号公報は、(1)ポリアニリンのみを金属板に被覆する方法、

10 (2)金属板にポリアニリンのみを単独に被覆した後に樹脂を被覆する方法、(3)金属板にポリアニリンと樹脂を予め混合させて被覆する方法である。方法(1)の耐食性は、ポリアニリンの金属板表面の不働態化機能のみによるため、不働態化機能とバリアー機能の両方を有する塗布型クロメートと比較すると耐食性は低い。方法(2)の様に、ポリアニリンの上から樹脂を被覆すると不働態化機能、樹脂皮膜によるバリアー機能が付与されているため耐食性は向上する。

【0006】しかし、剛直性が高く密着性が低いポリアニリンが、金属と樹脂皮膜間に存在するため、ポリアニリン／金属界面、ポリアニリン／樹脂界面で皮膜が剥離しやすくなる。このため、鋼板に意匠性、更なる耐食性付与、その他機能を付与するために更に塗装するような場合に問題となる。密着性の低い皮膜の耐食性は一般に劣ることが知られている。従って、密着性は充分なものではなければならない。

【0007】ポリアニリンと樹脂を予め混合して被覆する方法(3)では、樹脂が金属に接触出来るため、密着性は改善される。しかし樹脂のみの密着力では1次密着性は満足させることができて、2次密着性、加工後の密着性等は、塗布型クロメートと比較して低い。また、この方法を水系処理である現行のクロメート処理設備において適用する場合、処理液の溶媒が有機溶剤であると、溶剤処理設備などの新たな設備投資が必要となり経済的ではない。更に、塗布・乾燥作業環境に与える精神衛生上の影響も問題となる。

【0008】特表平8-500770号公報においても、ポリアニリン単独被覆だけでは、前述の特開平8-92479号公報の方法(1)と同様に、十分な耐食性は得られず、樹脂等の被覆によるバリアー効果の付与が必要となるが、このまま樹脂を被覆すると1次、2次密着性は低下する。これを解決する方法として、金属板表面を不働態化した後、ポリアニリン除去する方法があるが、クロメート並の密着性は得られない。また、この方法は、ポリアニリンを塗布して金属板を不働態化するのに、ポリアニリンの金属板上での皮膜形成、酸素含有水への浸漬、不働態化処理と少なくとも3工程、さらにポリアニリン除去すれば4工程必要となり、多くのプロセスを必要とする。1回塗布のみのクロメート処理法と比較して経済的でない。従来のクロメート処理設備にお

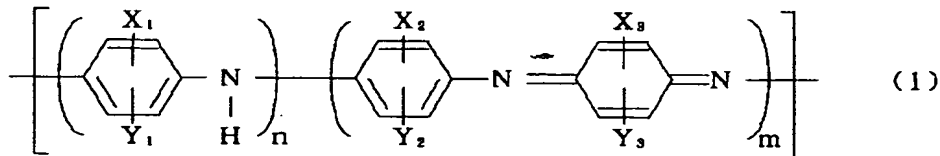
いて本法を適用する場合、新たな多くの設備投資も必要となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題を解決して、耐食性および密着性にすぐれ、且つ6価クロムを全く使用しない防食被覆層を有する表面処理金属板とそれを製造するための処理液を提供すること目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、現行のクロメート処理に代わる6価クロムを全く使用しない汎用表面処理金属板およびそれを製造するための表面処理液を提供するために、さまざまなポリアニリン、樹脂、無機酸化物などを用いた表面処理液、およびそれを塗布した表面処理金属板の検討を重ねた結果、ポリアニリンおよび/またはその誘導体（以下ポリアニリン類と略す）、樹脂、無機酸化物との組成を適正化することによって、目的である密着性および耐食性を向上することが可能であることを見だし、到達したものである。本発明の要旨は、(1)樹脂、ポリアニリン類、無機酸化物の混合物を主成分とする水溶性および/または水分散性の金属表面処理液であって、(2)ポリアニリン類の重量が、樹*



【0013】(式中X₁、X₂、X₃は、同一でも異なってもよく、水素、スルホン基、カルボキシル基、または水酸基を、Y₁、Y₂、Y₃は、同一でも異なってもよく、水素、アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アルデヒド基、アセトアニリド基、クロル基、またはメルカプト基を示す。mおよびnは正数であり、特に制限をするものではない)。

【0014】水溶性のポリアニリン類とは、いずれかのXが少なくともスルホン基、カルボキシル基、または水酸基である水に溶解することが可能なポリアニリン類である。水分散性のポリアニリン類とは、Xにスルホン基、カルボキシル基、または水酸基が全く使われていないか、使われていても、量が少ないなどの理由によって水に溶解せず、界面活性剤等を用いることによって水に分散可能なポリアニリン類である。界面活性剤は処理液に添加される樹脂、無機酸化物の極性等にあわせて、ノニオン系、アニオン系、カチオン系のうちから選択することが出来る。

【0015】また、これらのポリアニリン類は導電性を有するものと無いものに分かれるが、導電性がないものについて、意図的に導電性を付与する必要がある時は、

*脂重量に対して0.1%以上20%未満、(3)無機酸化物の重量が、樹脂重量に対して1%以上40%未満である金属表面処理液およびこれを用いた表面処理金属板である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の表面処理液によって形成される皮膜は、樹脂、ポリアニリン類、無機酸化物との混合皮膜とすることによって、ポリアニリンによる金属表面の不働態化に加え、無機酸化物が分散された皮膜の腐食因子物質に対するバリアー効果を付与することによって、耐食性を向上させ、更に皮膜表面、金属/樹脂皮膜界面に存在する無機酸化物によって、皮膜と金属板および上塗り塗料との密着性も向上させることを図ったものである。更にそれぞれの成分を水溶性または水分散性とすることによって、水系処理である現行クロメート設備においても塗装することを可能としたものである。本発明に使用可能な水溶性または水分散性のポリアニリン類は、下記的一般式(1)に示されたものを用いることが出来る。

【0012】

【化1】

別にドーパントを添加することが出来る。処理液にはポリアニリン類の中から1種類または2種類以上添加してもかまわない。またそれらが水溶性、水分散性のどちらであっても構わない。処理液中のポリアニリン類の組成は、樹脂重量に対して0.1%以上20%未満が好ましい。0.1%未満であれば、十分な不働態化効果が得られず、耐食性が低下する。20%以上であれば、樹脂皮膜中に剛直なポリアニリン含有量が増えることになり、密着性が低下する。

【0016】樹脂としては、水溶性または水分散性のアクリル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、スチレン/ブタジエン樹脂、ウレタン樹脂等から1種類または2種類以上選ぶことが出来る。水溶性樹脂とは、樹脂中に水溶性の官能基が付加されて、水に溶解可能な樹脂である。水分散性樹脂とは界面活性剤を用いて乳化分散されたソーブエマルジョン樹脂、反応性乳化剤を共重合またはグラフト重合させて分散させたソーブフリーエマルジョン樹脂のことである。

【0017】無機酸化物には、コロイド状のSiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂等から1種類または2種類以上選ぶことが出来る。処理液中の無機酸化物の組成は樹脂重量に対し1%以上40%以下が好ましい。1

%未満であると、十分な密着性およびバリアー効果が得られず、耐食性が低下する。また、40%以上であると皮膜中の無機成分が多すぎるため、皮膜の靱性が失われ、金属板に曲げや張り出し等の加工を施した時に皮膜に欠陥を生じ、耐食性が低下する。

【0018】また、必要に応じて、処理液に硬化剤を添加することにより樹脂に緻密な架橋構造を形成させて、腐食因子に対するバリアー効果を更に付与することや、処理液中に予め添加させたカチオンおよびアニオン、処理液中に予め添加させたアニオンと金属板から溶出したカチオン、処理液中に予め添加させた有機化合物と処理液中に予め添加させたカチオン等によって生成される絶縁性かつ難溶性の層を金属板表面に形成させて腐食因子に対するバリアー効果を高めることや、金属表面を不動態化させる機能を有する有機化合物を添加することによって耐食性を一層向上させることも出来る。

【0019】硬化剤としては、架橋させる樹脂の特性を鑑みて選定する必要があるが、一般的には、イソシアネート系、アミン系、カルボン酸系、過酸化合物系等の硬化剤を使用することが出来る。添加量は、樹脂重量に対して1%以上50%未満が好ましい。1%未満であるとバリアー効果が発揮が出来ず、耐食性は向上しない。50%以上になると架橋密度の増加により皮膜が堅くなり、金属板に曲げや張り出し等の加工を施した時、加工変形に対して皮膜伸びが追従出来ず、皮膜に欠陥を生じ、その部位から腐食が促進される。

【0020】処理液中に含有させるカチオン成分として Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 NH_4^{+} 等を含有した無機塩、アニオン成分としては PO_4^{3-} 、 OH^- 、 WO_6^{2-} 、 MnO_4^{2-} 、 VO_5^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 等を含有した無機酸または無機塩のうちから1種類または2種類以上を選択することが出来る。添加される無機塩または無機酸の重量は、樹脂乾燥重量に対し1%以上30%未満が好ましい。1%未満であると、当該物質によって形成される絶縁性かつ難溶性の層が十分に形成されないため、耐食性は向上しない。30%以上になると成膜中の無機物が増加するため皮膜が脆くなり、金属板に曲げや張り出し等の加工を施した時、加工変形に対し皮膜伸びが追従出来ず皮膜に欠陥を生じ、その部位から腐食が促進される。

【0021】腐食を抑制する機能のある有機化合物、すなわち有機系防錆剤としては、タンニン酸、メルカプトニコチン酸、ベンゾトリアゾール、ピラゾール、ピロン、トリアジン、チオグリコールエステル、ピロール、チアジゾール、メルカプトカルボン酸、ポリビレンジアミントリ酢酸、ベンジルチオシアネート、ハイドロキノンまたはその誘導体等の中から1種類または2種類以上を更に添加することが出来る。これによって、腐食時等に金属板から溶出した金属カチオンや予め添加された塩に由来する金属カチオン、無機アニオンと反応して難溶

化した絶縁性物質を金属表面または腐食部位に析出するか、それ自体が金属表面に直接吸着することによってさらに耐食性を向上することが出来る。添加される有機系防錆剤重量は、樹脂重量に対し1%以上20%未満が好ましい。1%未満であると金属表面への供給量が充分でなく、耐食性は向上しない。20%以上であると、皮膜の表面、金属板/皮膜界面における存在量が多くなり、鋼板と皮膜との密着性が低下する。

【0022】また、処理液にシランカップリング剤、チタンカップリング剤等を添加させることによって、金属板表面と皮膜、皮膜と上塗り塗料などとの結合を強固にすることによって、更に密着性および密着性を向上することが出来る。シランカップリング剤およびチタンカップリング剤としては、メトキシ系、エトキシ系、アセトキシ系、アミノ系等を使用することが出来る。添加されるシランカップリング剤およびチタンカップリング剤重量は、樹脂重量に対し0.1%以上5%未満が好ましい。0.1%未満であると、金属板表面と皮膜、皮膜と上塗り塗料などとの結合を充分強固にすることが出来ず、効果は上がらない。5%以上であると皮膜の表面、金属板/皮膜界面において結合に関与出来ないシランカップリング剤およびチタンカップリング剤が多くなり、密着性が低下する。

【0023】金属板への処理液塗布方法としては、特に限定するものではないが、クロメート処理で一般に使用されているロールコーター、リンガーロール、スプレー、バーコータ、浸漬およびエアナイフ絞りによる塗布等が使用出来る。また、塗布後の乾燥は通常の方法で良い。乾燥皮膜厚さは0.01 μm 以上200 μm 未満が好ましい。0.01 μm 未満であると、耐食性が充分ではない。200 μm 以上であっても耐食性はそれほど向上せず、また経済的ではない。

【0024】なお、本発明が適用が適用可能な金属板としては、亜鉛めっき鋼板、亜鉛・ニッケルめっき鋼板、亜鉛・鉄めっき鋼板、亜鉛・チタンめっき鋼板、亜鉛・マグネシウムめっき鋼板、亜鉛・マンガンめっき鋼板、亜鉛・アルミニウムめっき鋼板、等の亜鉛系の電気めっき鋼板、溶融めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、更にこれらのめっき層に少量の異種金属あるいは不純物として、例えば、コバルト、モリブデン、タングステン、ニッケル、チタン、アルミニウム、マンガン、鉄、マグネシウム、錫、銅等を含有しためっき鋼板、さらに、これらのめっき層にシリカ、アルミナ等の無機物を分散させためっき鋼板、あるいは、シリコン、銅、マグネシウム、鉄、マンガン、チタン、亜鉛等を添加したアルミニウム合金板、あるいは冷延鋼板、熱延鋼板等である。さらには、以上のめっきのうち2種類以上を順次施した多層めっき板、あるいは以上のめっきと他の種類のめっき、例えば鉄めっき、鉄燐めっき等とを組み合わせた複層めっき板にも適用可能である。

【0025】

【実施例】次に本発明を実施例によって説明する。

1. 供試材

(A) めっきの種類

処理液を塗布するめっき鋼板として以下を用いた。

(1) 電気亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量 20 g/m²) : EG

(2) 熔融亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量 90 g/m²) : GI

(3) 熔融亜鉛・アルミニウムめっき鋼板 (めっき付着量 90 g/m²)

: Al/Zn

(4) 冷延鋼板: ST

【0026】(B) 処理液

・ポリアニリン

(1) スルホン基含有ポリアニリン: 水溶性

(2) ノニオン系界面活性剤分散ポリアニリン: 水分散・樹脂

(1) 水溶性エポキシ系樹脂: エポキシ

(2) 水溶性アルキッド系樹脂: アルキッド

(3) 水分散性アクリル樹脂: アクリル

(4) 水分散性ウレタン樹脂: ウレタン

【0027】・無機酸化物

コロイダルシリカ

・硬化剤

(1) イソシアネート

(2) メラミン

なお比較として、でんぷんにより部分還元した無水クロム酸、コロイダルシリカ、リン酸からなるクロメート処理液を鋼板も作製した。

【0028】(C) 塗布方法

表1に示した組成の処理液及び比較のクロメート処理液はロールコータを使用して金属板の片面に塗布し、150℃で乾燥した。乾燥後のポリアニリン添加皮膜の厚みは、0.5 μm、クロメートの厚みは約0.4 μmであった。

【0029】2. 性能評価法

(1) 平板耐食性

平板をJIS Z 2371に準拠した塩水噴霧試験を12

0時間行い発錆程度を評価した。電気亜鉛めっき鋼板、熔融亜鉛めっき鋼板、熔融亜鉛・アルミニウムめっき鋼板の場合

◎: 白錆発生なし

○: 白錆5%以下

△: 白錆5%以上15%未満

×: 白錆15%以上

【0030】冷延鋼板の場合

◎: 赤錆発生なし

○: 赤錆5%以下

△: 赤錆5%以上15%未満

×: 赤錆15%以上

【0031】(2) 一次密着性: 供試材にメラミンアルキッド系塗料を20ミクロン塗装し、所定条件で焼付した後、JISK 5400に準拠してカッターナイフで1mmの基盤目を塗装面に入れ、セロハンテープで剥離して、塗膜の剥離面積を調べた。

◎: 剥離なし

○: 剥離率3%未満

20 △: 剥離率3%以上10%未満

×: 剥離率10%超

【0032】(3) 二次密着性: 供試材にメラミンアルキッド系塗料を20ミクロン塗装し、所定条件で焼付した後、50℃の温水に3時間浸漬してからJISK 5400に準拠してカッターナイフで1mmの基盤目を塗装面に入れ、セロハンテープで剥離して、塗膜の剥離面積を調べた。

◎: 剥離なし

○: 剥離率10%未満

30 △: 剥離率10%以上30%未満

×: 剥離率30%超

結果を表1に示す。本発明の処理液組成の範囲内である実施例において、クロメート処理と同等程度に各性能を満足出来ることが分かる。一方、本発明の組成から外れる比較例では、耐食性、密着性を両立することは出来ない。

【0033】

【表1】

表 1

No.	樹脂	ポリアニリン		無機酸化物		硬化剤		銅板	耐食性	塗膜一次	密着二次	備考
		種類	対樹脂比率(%)	種類	対樹脂比率(%)	種類	対樹脂比率(%)					
1	アルキッド	水溶性	0.2	SiO ₂	10.0			EG	○	◎	◎	実 施 例
2	アルキッド	水溶性	10.0	SiO ₂	10.0			EG	○	◎	◎	
3	アルキッド	水溶性	10.0	SiO ₂	10.0			EG	◎	◎	○	
4	アルキッド	水分散	0.2	SiO ₂	10.0			EG	○	◎	◎	
5	アルキッド	水溶性	0.2	SiO ₂	10.0	メラミン	10.0	EG	◎	◎	◎	
6	エポキシ		0.2	SiO ₂	10.0			EG	○	◎	◎	
7	エポキシ		0.2	SiO ₂	10.0	イソシアネート	10.0	EG	◎	◎	◎	
8	エポキシ		10	SiO ₂	10.0	イソシアネート	10.0	EG	◎	○	○	
9	アクリル		0.2	SiO ₂	10.0			EG	○	◎	◎	
10	アクリル		0.2	SiO ₂	10.0	メラミン	5.0	EG	◎	◎	◎	
11	アクリル		10	SiO ₂	10.0	メラミン	20.0	EG	◎	○	○	
12	アクリル		10	SiO ₂	10.0	イソシアネート	15.0	EG	◎	○	○	
13	エポキシ	水分散	10	SiO ₂	10.0	イソシアネート	15.0	EG	◎	◎	◎	比 較 例
14	ウレタン		0.2	SiO ₂	10.0			EG	○	◎	◎	
15	ウレタン	水分散	1.0	SiO ₂	20.0	イソシアネート	10.0	EG	○	◎	◎	
16	アルキッド	水溶性	30.0	SiO ₂	50.0			EG	○	×	△	
17	アルキッド	水溶性	5.0	SiO ₂	10.0	メラミン	40.0	EG	○	△	△	比 較 例
18	アルキッド		30.0	SiO ₂	10.0			EG	○	△	△	
19	アルキッド		0.05	SiO ₂	10.0			EG	△	◎	◎	
20	クロメート							EG	◎	◎	◎	
21	アルキッド	水溶性	1.0	SiO ₂	20.0			GI	◎	◎	○	実 施 例
22	アルキッド		1.0	SiO ₂	20.0			AL	○	○	○	
23	アルキッド		1.0	SiO ₂	20.0			ST	○	◎	◎	
24	アルキッド		0.5	SiO ₂	10.0	メラミン	20.0	GI	◎	◎	◎	
25	アルキッド		0.5	SiO ₂	10.0	メラミン	20.0	AL	◎	◎	◎	
26	アルキッド		0.5	SiO ₂	10.0	メラミン	20.0	ST	◎	◎	◎	
27	エポキシ	水溶性	10.0	SiO ₂	10.0	イソシアネート	10.0	GI	◎	◎	◎	比 較 例
28	エポキシ		10.0	SiO ₂	10.0	イソシアネート	10.0	AL	◎	◎	◎	
29	エポキシ		10.0	SiO ₂	10.0	イソシアネート	10.0	ST	◎	◎	◎	
30	アクリル	水分散	10.0	SiO ₂	10.0	メラミン	15.0	GI	◎	◎	○	
31	ウレタン		0.2	SiO ₂	10.0			GI	○	◎	◎	比 較 例
32	アルキッド	水溶性	0	SiO ₂	50.0			GI	×	○	○	
33	アルキッド	水溶性	50.0	SiO ₂	0			GI	○	○	×	
34	アルキッド		50.0	SiO ₂	0			GI	○	×	×	
35	クロメート							GI	◎	○	◎	
36	クロメート							AL	◎	○	○	
37	クロメート							ST	◎	◎	○	

試験番号33：ポリアニリンと樹脂の混合液を銅板に塗布、乾燥

試験番号34：ポリアニリンを銅板に塗布、乾燥した後、さらに樹脂を塗布、乾燥

【0034】

30 ないため、環境への負荷が少ない処理液および表面処理金属板を提供することが出来る。

【発明の効果】本発明より、従来のクロメート処理と同等の耐食性、密着性を有しながら、全くクロムを含有し